

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 3月30日現在

機関番号：13101

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750035

研究課題名（和文） [3] カテナンに固有の運動性により制御されるクロミック分子の創製

研究課題名（英文） Creation of Chromic [3]catenane controlled by its unique motion

研究代表者

岩本 啓 (IWAMOTO HAJIME)

新潟大学・自然科学系・准教授

研究者番号：80304393

研究成果の概要（和文）：

[3]カテナンに固有の回転運動を外部刺激（温度、金属イオン等）により制御できるクロミズム分子の創製を目指した。16段階の反応を経て[3]カテナンを合成した。合成した[3]カテナンにジアミンを添加すると、紫外吸収スペクトルが等吸収点を持つ変化をした。また温度を変えて合成した[3]カテナンの蛍光スペクトル（励起波長 290nm）を測定したところ、温度が上昇するにしたがって蛍光強度が減少していくとともに、最大蛍光波長が長波長シフトしていくことが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：

[3]Catenanes, which change their color according to external stimuli such as temperature and metal ions, were investigated. [3]Catenanes having chromophores were synthesized. On addition of diamine to their solution, UV spectra changes of their solution were observed with a couple of isosbestic points. Variable-temperature fluorescence spectra showed red shift of emission maximum with increasing temperature.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学、有機化学

キーワード：カテナン・機械的結合・クロミック分子

## 1. 研究開始当初の背景

「カテナン」は複数の環状分子同士が互いに貫通しあった構造を持つ分子であり、カテナンを構成するそれぞれの環状分子は、いずれかの環状分子の共有結合を切らない限り分離することは不可能である（図1）。カテナンは分子を形作っている環状分子が非共有

結合で連結しているため、環状分子が回転運動することができる。この運動性を利用したナノスケールの分子デバイスや分子スイッチへの展開、新規な材料としての応用が期待されている。しかしカテナンの合成では様々な副生成物も同時に得られ、目的とするカテナンを選択的に高収率で合成することは非

常に困難であった。しかし分子間相互作用を巧みに利用することで飛躍的に合成効率が向上し、様々なカテナンが合成された。そして合成されたカテナンの運動性や、運動性に基づく機能について研究が行われた。しかしこれらは主に環状分子二分子からなる [2] カテナンに焦点が絞られていた。これは構成する環状分子数が増えるにしたがい、その合成の困難さが増加するためである。そのため、これまで環状分子が三個以上のカテナンを用いた機能性分子の合成は限られていた。

ÉJÉeÉiÉi

回転運動



図 1

このような背景のもと、申請者はまず効率的な [3] カテナンの合成を目指した。その結果、クラウンエーテルとアンモニウム塩から擬ロタキサンを錯形成させ、その後 Grubbs 触媒を作用させることによりオレフィンメタセシス反応が進行し、[3] カテナンが高選択的に得られる合成法を開発した (*Tetrahedron Letters* 2003, 44, 5773-5776.)。本合成法では、用いる基質の濃度やアンモニウム塩のアルキル鎖長を変えることで、[3] カテナンと [2] カテナンを選択的に作り分けることが可能である。この [3] カテナンの高選択的な合成法を確立したことにより、[3] カテナンを基本骨格として用いる機能性分子の構築へと研究を展開することとした。

## 2. 研究の目的

本研究では、[3] カテナンに固有の回転運動を外部刺激 (温度、金属イオン) により制御されるクロミック分子を作り出すことを目的とする。

## 3. 研究の方法

[3] カテナンに特徴的な運動性として、二つのクラウンエーテルの回転運動が挙げられる (図 2)。この回転運動は、中央のジアンモニウム環の内部においてクラウンエーテル環同士が近接することによって生じる相互作用の影響を受けると予想される。この相互作用の強さにより、クラウンエーテル環の回転運動速度や、またクラウンエーテル環の配向状態 (クラウンエーテル環上のある部位がジアンモニウム環の内部に位置するのか、それとも外側に位置するのか、またはいずれ状態が安定か) が変化すると考えられ

る。この相互作用の強さを熱、光、溶媒などの外部刺激によってコントロールできれば、クラウンエーテル環の回転速度や、配向状態を変化させることが可能である。この変化を外部出力として取り出すことができれば、[3] カテナンを用いた機能性分子が構築できる。

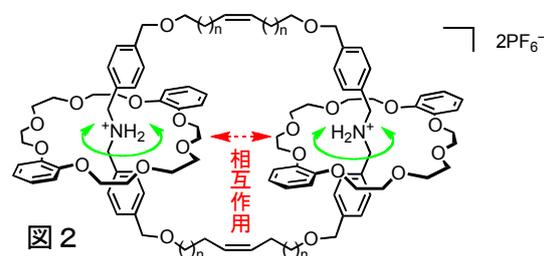


図 2

外部出力として視覚でとらえることが可能な色の変化として取り出すことができればクロミック分子を構築することとなり、非常に魅力的な機能性分子が創製できる。クラウンエーテル環上に発光部位を導入すると、環の回転運動により二つの環上の発光部位間の距離が変化し、その距離に応じて色が変わると期待される。そこで、クラウンエーテル環上に、環の回転運動を制御する部位と、出力を司る発光部位とを導入することで、目的とする [3] カテナンの運動性を利用したクロミック分子を構築できると考えた (図 3)。

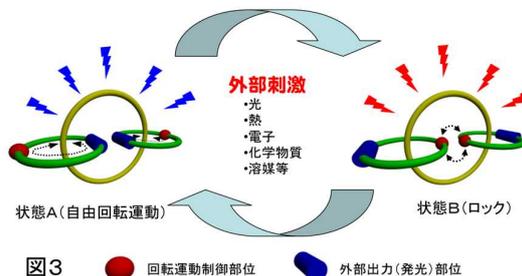


図 3

本研究目的を達成する [3] カテナンを基本骨格に持つクロミック分子として、1 を設計した (図 4)。環状分子の回転運動を制御する部位としてカルボン酸を、発光部位としてナフタレン環を両末端のクラウンエーテルに導入することとした。カルボン酸はカルシウムなどの二価の金属イオンと塩を形成することで、中央のジアンモニウム環の内側に配向した状態に固定され (化合物番 2)、その結果クラウンエーテルの回転運動を止めることが可能である。ナフタレン環は二分子が接近するとエキシマーを形成し、エキシマー発光する。クラウンエーテルが自由回転しているときはナフタレン環が近接する配向をとることができるので、エキシマー発光を観測することが可能である。一方、金属イオンの添加により回転運動が止まった場合、ナフタレン環同士が近接する配子をとること

ができなくなるため、エキシマー発光は観測されない。このようにイオンの添加によってエキシマー発光が制御される、イオノクロミック分子が構築できる。

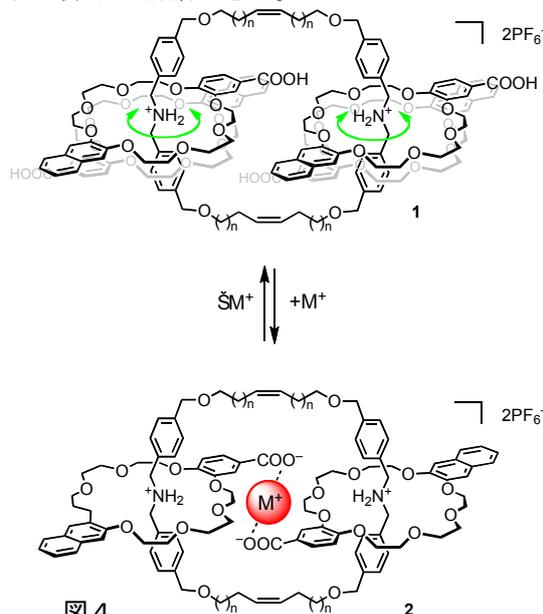


図 4

まず本研究目的を達成する [3] カテナン 1 の合成を行う。クラウンエーテルとアンモニウム塩を用意し、混合して擬ロタキサンを形成させた後、オレフィンメタセシス反応によりアンモニウム塩の二量化反応を進行させ、望む [3] カテナンを合成する。次に金属イオンの添加、また温度によって色調が変化する可視紫外吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルなどの分光分析装置を用いて調査する。アンモニウム塩の二量化によって形成される中央の環サイズ異なることによりクラウンエーテル環同士の相互作用の強さが変わり、その結果、環の運動性、また金属イオンに対する親和性に変化が生じると考えられる。そこで中央の環サイズの異なる [3] カテナンを合成し、サイズの違いによる回転運動の評価を系統的に行う。また、可視領域に吸収を持つクラウンエーテルを用いた [3] カテナンを合成し、色調変化を目でとらえることができるようにする。

#### 4. 研究成果

本研究では、ナノスケールの分子デバイスや分子スイッチへの展開、新規な材料としての応用が期待されているカテナン分子の中で、合成が難しく、研究の進んでいない [3] カテナンに着目し、[3] カテナンに固有の回転運動を外部刺激（温度、金属イオン等）により制御し、色が変化するクロミズム分子の創製を目指した。本研究において得られた成果は以下の通りである。

1. [3] カテナンの合成を行った。まず発色団を持つクラウンエーテルとアンモニウム塩をそれぞれ合成した。次にク

ラウンエーテルとアンモニウム塩から擬ロタキサンを形成し、その後オレフィンメタセシス反応を行うことで [3] カテナンを合成した。

2. [3] カテナンの溶液に金属イオンを添加したところ、紫外吸収スペクトルの顕著な変化は観測されなかった。金属のセンシングに合成した [3] カテナンが適していないことが明らかとなった。
3. [3] カテナンの溶液にジアミンを添加すると、紫外吸収スペクトルが等吸収点を持って変化した。これは [3] カテナンとジアミンが 1:1 の錯形成をしていることを示唆している。ジアミンのセンシングに合成した [3] カテナンが利用できることが明らかとなった。
4. 合成した [3] カテナンの蛍光スペクトル（励起波長 290nm）を測定したところ、温度が上昇するにしたがって蛍光発光強度が減少していくとともに、最大蛍光波長が長波長シフトした。[3] カテナンが温度センサーとして機能することが明らかとなった。
5. 色調変化を目でとらえることを可能にするため、可視領域に吸収帯のある発色団をもつクラウンエーテルを合成した。このクラウンエーテルを用いて、新しい [3] カテナンを合成した。

#### 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 7 件）

- ①. Highly shape-selective guest encapsulation in the precisely defined cavity of a calix 4 arene-capped metalloporphyrin. (Hajime Iwamoto, Saori Nishi and Takeharu Haino, *Chemical Communications*, **2011**, 査読有, 47, 12670-12672.)
- ②. Asymmetric alpha-2-tosylvinilation of in situ-generated N-2-tosylvinyl proline-derived ammonium ylides. (Tomohito Igarashi, Eiji Tayama, Hajime Iwamoto and Eietsu Hasegawa, *Tetrahedron Lett.*, **2011**, 査読有, 52, 1819-1821.)
- ③. Copper(II) Triflate Catalyzed Intermolecular Aromatic Substitution of N,N-Disubstituted Anilines with Diazo Esters. (Eiji Tayama, Tomoyo Yanaki, Hajime Iwamoto and Eietsu Hasegawa, *European Journal of Organic Chemistry*, **2010**, 査読有, 6719-6721.)
- ④. Remarkable enhancement effect of

potassium tert-butoxide/THF solution in base-induced Sommelet-Hauser rearrangements. (Eiji Tayama, Keisuke Takedachi, Hajime Iwamoto and Eietsu Hasegawa, *Tetrahedron*, **2010**, 査読有, 66, 9389-9395.)

- ⑤. Highly efficient synthesis of [3]rotaxane assisted by preorganization of pseudorotaxane using bis(crown ether)s. (Hajime Iwamoto, Yukimi Yawata, Yoshimasa Fukazawa and Takeharu Haino, *Supramol. Chem.*, **2010**, 査読有, 22, 815-826.)
- ⑥. Tether-assisted synthesis of [3]rotaxane by olefin metathesis. (Hajime Iwamoto, Yukimi Yawata, Yoshimasa Fukazawa and Takeharu Haino, *Chemistry Letters*, **2010**, 査読有, 39, 24-25.)
- ⑦. Application of biphasic reaction procedure using ferric chloride dissolved in an imidazolium salt and benzotrifluoride (FeIm-BTF procedure) to aza-Prins cyclization reaction. (Eietsu Hasegawa, Nohara Hiroi, Chika Osawa, Eiji Tayama and Hajime Iwamoto, *Tetrahedron Lett.*, **2010**, 査読有, 51, 6535-6538.)

[学会発表] (計 8 件)

- ①. 滝沢渉, 岩本啓, エグリントンカップリングを用いたカテナン合成における分子内・分子間環化反応の選択性, 第 6 2 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム (新潟シンポジウム), 2011/11/26-27, 新潟市.
- ②. 萩原達也, 岩本啓, クラウンエーテルと環状アンモニウム塩分子からなるカテナンの合成と回転運動性, 第 6 2 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム (新潟シンポジウム), 2011/11/26-27, 新潟市.
- ③. 岩本啓, 西沙織, 灰野岳晴, カリックス[4]アレーンでキャップしたポルフィリンホスト分子のゲスト認識能とその熱力学的挙動, 第7回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 2011/5/28-29, 東広島.
- ④. Hajime Iwamoto, Saori Nishi and Takeharu Haino, Shape-selective molecular recognition in confined space provided by calixarene-capped porphyrin and its thermodynamic

behavior, 2010 International chemical congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), December 15-20, 2010, Hawaii.

- ⑤. Hajime Iwamoto, Shinzi Tafuku and Takeharu Haino, Synthesis of [5]catenane via olefin metathesis reaction of pseudorotaxane composed of [2]catenane and secondary-ammonium salt, 2010 International chemical congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), December 15-20, 2010, Hawaii.
- ⑥. 高橋直大, 岩本啓, 相補的水素結合形成を利用した新規[3]ロタキサン合成法の開発, 第 6 0 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム (新潟シンポジウム), 2010/12/4-5, 新津市.
- ⑦. Hajime Iwamoto, Saori Nishi and Takeharu Haino, Shape-Selective Molecular Recognition in Confined Space Provided by Calixarene-Capped Porphyrin, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (ICSM 2010), July 4-9, 2010, Kyoto.
- ⑧. 田福伸次, 岩本啓, 灰野岳晴, [22]カテナンとアンモニウム塩からなる擬ロタキサンの閉環メタセシス反応による[5]カテナンの合成, 日本化学会第 9 0 春季年会, 2010/3/26-29, 東大阪市.

[図書] (計 1 件)

- ①. “45.27 Product Class Calixarenes”, in Volume 45, Compounds with All-Carbon Functions: Arenes, Quasiarenes, Annulenes, and Polyenes. (Takeharu Haino, Hajime Iwamoto, *Synthesis of Science, Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations*, Eds. Siegel, J. S., Tobe, Y., 1193-1265, Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 2010.)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

岩本 啓 (IWAMOTO HAJIME)  
新潟大学・自然科学系・准教授  
研究者番号：80304393